

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXII.

weit kleineren Mengen vom gewöhnlichen wasserhaltigen Salze erhält. Die Auflösung der krystallinischen wasserfreien Verbindung bringt übrigens keine Fällung in der Kälte mit einer Chlorstrontium-Auflösung hervor, und durch die Analyse einer hinreichenden Menge derselben erhielt ich die Menge der Schwefelsäure, die im wasserfreien Salze enthalten ist.

Ich habe bisher die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniak als eine isomerische Modification von der des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak angesehen; man kann indessen die wasserfreie Verbindung als einen Körper eigenthümlicher Art betrachten, der in einer ähnlichen Beziehung zu dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak steht, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist aber von den Stoffen dieser Klasse der Amide wesentlich hinsichtlich seiner Zusammensetzung verschieden. Während in ihnen Stickstoff und Wasserstoff bekanntlich in einem anderen Verhältniß wie im Ammoniak enthalten sind, und nur durch Wasserstoff vom aufgenommenen Wasser Ammoniak gebildet wird, ist im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Ammoniak; aber diese Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff ist nicht das Alkali Ammoniak, das sich im wasserfreien Zustande nur mit Wasserstoffsäuren und nur im wasserhaltigen Zustande sich mit Sauerstoffsäuren verbindet, vielleicht, weil es dann nach einer sinnreichen Hypothese von Berzelius ¹⁾ Ammoniumoxyd (NH^4) bildet.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak kann daher mehr noch mit dem Asparagin verglichen werden, das

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII S. 448.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXII.

nach Liebig's Untersuchung ¹⁾ aus einer wasserfreien Sauerstoffsäure mit Ammoniak zu einem Körper verbunden ist, der mit Ammoniaksalzen keine Aehnlichkeit besitzt. Indessen die Analogie zwischen beiden Körpern kann nicht weiter durchgeführt werden; denn das Asparagin kann im krystallisirten Zustande Wasser aufnehmen, welches dem Atomverhältniß des Wassers in den Ammoniaksalzen entspricht, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; aber dieses Wasser kann durch Wärme aus der Verbindung entfernt werden, ohne daß diese selbst dadurch verändert wird.

Da es möglich wäre, daß die Stoffe, welche man jetzt Amide zu nennen pflegt, Wasser enthalten können, so kann man, auf eine ähnliche Weise wie man nach Dumas den Harnstoff als ein Amid des Kohlenoxyds ansehen kann, das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als ein wasserhaltiges Amid der schweflichten Säure betrachten, und seine Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{S}NH^2 + H$ ausdrücken, welche dieselbe Menge von einfachen Atomen enthält wie die Formel $\ddot{S} + NH^3$.

Ich will nicht entscheiden, welche von diesen Ansichten die richtige sey; ich glaube indess, daß eine Untersuchung der Verbindungen von anderen wasserfreien Sauerstoffsäuren mit wasserfreiem Ammoniak, mit welcher ich mich jetzt beschäftige, vielleicht zu Resultaten führt, wodurch eine von diesen Ansichten als die wahrscheinlichere erkannt werden kann.

Es ist bekannt, daß die wasserfreie Schwefelsäure mit Schwefel eine blaue Verbindung bildet. Ich habe einige Versuche über die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf dieselbe angestellt. Die von mir angewandte blaue Schwefelsäure enthielt viel überschüssige wasserfreie Schwefelsäure; durch die Dämpfe des Ammo-

1) Diese Annalen. Bd. XXXI S. 220.



niaks entstand eine sehr heftige Einwirkung, und die blaue Farbe der Verbindung, da wo sie am intensivsten war, ging in eine schön carminrothe über. Da die trockne Verbindung mit vielem überschüssigen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak gemengt war, so sah sie weifs aus, mit röthlichen Stellen gemengt. Mit Wasser behandelt, löste dieses wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, und schweflichtsaures Ammoniak auf, während Schwefel ungelöst zurückblieb.

VI. *Ueber die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf Silber in hoher Temperatur, und über die Scheidung durch Cementation; von Hrn. Boussingault.*

(*Ann. de chim. et de phys.* T. LIV p. 253)

Die alten Chemiker belegten mit dem Namen der trocknen Scheidung ein Verfahren, mittelst dessen es ihnen durch eine lang fortgesetzte Cementation gelang, das Gold vom Silber und von anderen mit ihm legirten Metallen fast vollständig zu befreien. Diefs Verfahren ist sehr alt; erst gegen das Jahr 1350 fing die Scheidung durch Scheidewasser an sich in Europa zu verbreiten; allein wegen des hohen Preises der Säuren blieb diese Methode noch lange aus den Laboratorien der Probirer verbannt, während die Verfahrungsweisen des trocknen Weges, wie die Schweflung mittelst rohen Antimons, die Behandlung mit Aetzsublimat, die Cementation mit einem Cement von Thon und Salz fortwährend zur Reinigung des Goldes angewandt wurden.

Seitdem mit den ungeheuren Fortschritten der chemischen Künste der hohe Preis der Säuren gefallen ist,

ward es auch bald erlaubt, die Scheidung auf nassem Wege im Großen auszuüben. Jedermann weiß, bis zu welcher Vollkommenheit die Affinirung der Gold- und Silberwaaren durch die französischen Chemiker gebracht worden ist. Gegenwärtig sind auch die alten Verfahrungsweisen in ganz Europa abgeschafft.

Die Künste, welche die Europäer zur Zeit der Eroberung nach Amerika verpflanzten, blieben daselbst in dem Grade stillstehen, daß ich noch kürzlich in vielen Werkstätten die Verfahrungsarten des Mittelalters vorfand. So wird in sehr wichtigen Anstalten, wie die Münzstätten von Neu-Granada, die Scheidung (*el apartado*) des im natürlichen Golde enthaltenen Silbers noch durch Cementation bewirkt. Gewiß war es ein sehr anziehender Umstand für mich, mitten in dieser Metallurgie des sechszehnten Jahrhunderts zu verweilen, nicht bloß jene complicirten Oefen zu betrachten, welche an die hermetische Philosophie erinnern, sondern auch auf Männer aus jener Zeit zu treffen und mich wissenschaftlich mit ihnen zu unterhalten. Man würde glauben Chemiker zu sehen, die aus einem dreihundertjährigen Schlafe aufgeweckt wären.

In der Münzstätte von Santa-Fé wird die Cementation immer angewandt, wenn das natürliche Gold von dem ihm oft in sehr starkem Verhältniß beigemengten Silber bis auf den zur Ausprägung von Goldmünzen gesetzlich bestimmten Gehalt befreit werden soll.

Das silberhaltige Gold wird, nachdem es gekörnt worden; in Töpfen aus einer porösen Erde der Cementation unterworfen. Dießs Cement ist ein Pulver, bestehend aus zwei Theilen Ziegelmehl und einem Theil Kochsalz. Man bringt zuerst auf den Boden des Gefäßes eine Schicht Cement, dann eine Schicht gekörnten Goldes, darauf wieder eine Schicht Cement und so fort. Die Cementschichten müssen ungefähr einen Zoll dick seyn. Ein Cementürtopf kann zehn bis funfzehn Pfund Gold enthalten.

Der Ofen, in welchem die Cementation geschieht, ist inwendig ein Cylinder von 4,5 Fufs Durchmesser und 9 Fufs Höhe; 3 Fufs über dem Boden befindet sich ein Rost zur Aufnahme der Cementtöpfe. Unten, mit dem Fufsboden gleich, hat der Ofen ein Loch, zur Hineinbringung des Brennmaterials, sonst aber weder einen Rost für das Feuer noch einen Schornstein; die Cementtöpfe werden von oben hineingebracht und herausgehoben.

Die Cementation dauert 24 bis 36 Stunden, nach Maafsgabe der Menge des auszuziehenden Silbers. Die Töpfe werden dabei bis zur Kirschrothgluth gebracht. Nach beendigter Operation wird das Cement in Wasser gerührt und das gekörnte Gold durch Waschen abgeschieden. Das Gold, welches dann gewöhnlich 21- bis 22karätig ist, wird nun in die zum Auswalzen geeigneten Stangen gegossen.

Das Cement, nachdem es zu einen dünnen Teig anrührt worden, wird darauf mit einem Zehntel seines Gewichts an Kochsalz vermischt und darauf mit Quecksilber incorporirt; vom Quecksilber fügt man ungefähr 10 Mal so viel hinzu als Silber im Cement enthalten ist. Die Amalgamation geschieht in großen hölzernen Bottichen bei einer Temperatur von 14° bis 18° C. und dauert vier bis fünf Tage.

Das im Cement enthaltene Chlorsilber wird unter dem Einflufs des Kochsalzes durch das Quecksilber reducirt, das metallische Silber amalgamirt sich und das Quecksilberchlortür wird durch das Waschen fortgespült. Das Amalgam, welches man durch dieß Verfahren erhält, ist immer sehr steif wegen der großen Menge Quecksilberchlortür, welche in seiner Masse verbreitet ist. Das durch diese Operation erhaltene Silber ist fast rein; es enthält blofs einige Tausendstel Gold.

In dem Act der Cementation wird das Silber durch die Einwirkung des trocknen Thons und des gleichfalls trocknen Kochsalzes in Chlorsilber verwandelt. Beim ge-

genwärtigen Zustande unserer Kenntnisse ist es fast unmöglich eine genügende Erklärung von den chemischen Actionen zu geben, die diese Umwandlungen bewirken können. Wie dem auch sey, so glaubte ich doch das Verfahren, obschon es mit ziemlich grobkörnigem silberhaltigen Golde gelingt, auf die Ausziehung des Silbers anwenden zu müssen, das in dem durch Auswaschen des Schwefelkieses von Marmato gewonnenen pulverförmigen Golde enthalten ist. Diefs Gold enthält gewöhnlich 0,26 Silber; ehe ich aber mit großen Mengen arbeitete, wollte ich einige Abänderungen des Verfahrens versuchen, nämlich einen weniger Brennmaterial verzehrenden Ofen einrichten, und namentlich, statt der zerbrechlichen Gefäße, Cornwaller Tiegel zur Aufnahme des Gemenges anwenden. Zu dem Ende brachte ich das Gemenge von pulvrigem Golde und Cement in einen Tiegel, und setzte es 30⁶ Stunden lang der Hitze eines mit Holzkohlen gespeisten Ofens aus. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich der Silbergehalt des Goldes aber nicht merklich geändert, ein Resultat, das mich in Erstaunen setzte. Ich hatte die Geduld, das pulvrige Gold 72 Stunden lang zu erhitzen; allein dennoch war nach dieser Operation das Gold fast eben so mit Silber beladen wie zur Zeit als es in's Feuer gebracht ward. Mit einem Wort, alle Versuche, welche ich in guten Tiegeln anstellte, schlugen beständig fehl, und, zur großen Genugthuung der Werkleute, war ich gezwungen zur alten Methode zurückzukehren.

Es ward nun ungemein wahrscheinlich, daß der Zutritt der Luft unumgänglich sey zur Cementation, wenigstens war es nur dadurch möglich, die Vorzüge der schlecht gebrannten porösen irdenen Gefäße vor den guten, und so zu sagen undurchdringlichen Tiegeln zu erklären. Um mich davon zu überzeugen, stellte ich folgenden Versuch an.

Ich nahm zwei Silberbleche, jedes 24,6 Gran wiegend; das eine brachte ich in die Mitte eines kleinen mit

Cement (bestehend aus Ziegelmehl und Kochsalz) gefüllten Porcellangefäßes, setzte letzteres mitten in einen ausgefütterten Tiegel und umbüllte es wohl mit eingestampfter Kohle; mit einem Wort, ich traf alle Vorsichtsmaßregeln, um das Metall vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Das andere Blech dagegen wurde auf eine Cement enthaltende Cupelle gebracht, und diese unter die Muffel eines Probirofens gesetzt, um so den Zutritt der Luft zu begünstigen. Es wurde 7 Stunden lang geheizt. Das in dem Tiegel eingeschlossene Blech hatte nicht merklich an Gewicht abgenommen; es wog noch 24,3 Gran. Das unter der Muffel gewesene Blech dagegen wog nicht mehr als 9,5 Grm., hatte also 15,1 Grm. verloren; die Oberfläche desselben war stark angefressen, und das Cement mit Chlorsilber imprägnirt.

Die Wirkung der Luft lag am Tage; allein es blieb noch zu untersuchen, auf welche Weise die Gegenwart der Luft zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber beitragen könne. Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob Kochsalz allein bei Rothglühhitze das Silber angreifen könne. Ein Silberblech, in einer Cupelle mit Kochsalz bedeckt und unter die Muffel gebracht, erlitt keine Veränderung, selbst nicht nach dreistündiger Erhitzung. Während dieses Versuchs hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie sehr die Verflüchtigung des Chlornatriums durch einen sehr heißen Luftstrom begünstigt werde. War das Salz einmal in der Cupelle, so gab es starke Dämpfe und in kurzer Zeit war es ganz verschwunden. Die Anwesenheit einer Erde ist also nöthig, damit das Kochsalz das Silber in Chlorsilber umwandeln könne, und da der Thon, welcher mit in die Zusammensetzung des Cements gehört, aus Kieselerde und Thonerde besteht, so schien es mir interessant, die Wirkung dieser Erden einzeln zu studiren.

Zwei Silberbleche, jedes 6,5 Gr. wiegend, wurden auf zwei verschiedene Cupellen gebracht, das eine mit

einem Cement aus Kieselerde und Kochsalz, das andere mit einem Cement aus Thonerde und Kochsalz. Die Muffel des Ofens wurde vier Stunden lang oberhalb der Kirschrothgluth erhalten. Das in das Thoncement gebrachte Silber war vollständig verschwunden. Das Cement war nach dem Erkalten schwach zusammengebacken; es zeigte ein krystallinisches Gefüge und einen nicht merkbar salzigen Geschmack. Beim Herausnehmen aus dem Ofen war es blendend weifs, allein im Sonnenlicht nahm es bald eine ziemlich dunkel violette Farbe an. Das im Kieselcement gewesene Silber wog noch 4 Gr.; es zeigte auf seiner ganzen Oberfläche ein sehr merkwürdiges krystallinisches Gefüge; an einigen Punkten bemerkte man einen stark am Metalle haftenden olivengrünen Ueberzug. Das Cement besafs keinen salzigen Geschmack, aber, wo es das Silber berührt hatte, eine dunkel braune Farbe, und war fast vollständig verglast. Ohne Zweifel ist es diese Verglasung, welcher man den schlechten Erfolg der Cementation in dem kieselerdigen Gemenge zuschreiben mufs.

Bekanntlich übt die Kieselerde in hoher Temperatur durchaus keinen Einflufs auf das Kochsalz aus, sobald beide Stoffe vollkommen trocken sind; allein nach den merkwürdigen Versuchen der HH. Thénard und Gay-Lussac wird durch die Gegenwart von Wasserdämpfen sogleich eine sehr starke Reaction hervorgerufen, wobei Chlorwasserstoffgas entweicht, und kieselsaures Natron entsteht. Bei den erwähnten Versuchen hatte offenbar Wasserdampf mit gewirkt, da das Kochsalz durch die Kieselerde verglast worden war. Die Luft, welche die Muffel des Cupellenofens durchstrich, mufste also hinreichend Wasserdampf herbeigeführt haben, damit jene Reaction stattfinden konnte. Bei der Cementation im Grofsen, wie man sie zu Santa-Fé ausübt, sind die zu cementirenden Substanzen beständig mit dem Wasserdampf umgeben, welcher sich durch die Verbrennung eines so wasserstoffhaltigen Körpers wie das Holz nothwendig bildet.

Um zu beweisen, daß es wirklich der in der Atmosphäre enthaltene oder während der Verbrennung gebildete Wasserdampf sey, was die Cementation begünstigt, brachte ich in ein Porcellanrohr, umgeben von Cement, ein Silberblech, und nachdem ich es rothglühend gemacht, liefs ich einen anhaltenden Strom recht getrockneter Luft durchstreichen. Wie zu erwarten erlitt das Silber keine Veränderung.

Es blieb noch eine Schwierigkeit zu heben. Wenn, wie es erwiesen schien, der Wasserdampf das Agens ist, welches bei der Cementation die Wirkung der Erden auf das Kochsalz bedingt, so muß nothwendig eine Erzeugung von Chlorwasserstoffgas stattfinden, und, da wir erkannt haben, daß das Silber in Chlorsilber umgewandelt wird, sind wir zu dem Glauben geführt, daß das Chlorwasserstoffgas in der Rothglühhitze durch das Silber zersetzt werde, wiewohl man im Allgemeinen annimmt, daß das Silber selbst in hoher Temperatur keine Einwirkung auf dies Gas ausübe. Diesen Punkt zu ermitteln war daher wichtig.

Ein spiralförmig aufgerolltes Silberblech wurde in ein im Ofen liegendes Porcellanrohr gelegt. An einem Ende wurde ein über Chlorcalcium getrockneter Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet ¹⁾, und am andern

- 1) Bei meinen ersten Versuchen traf ich nicht die Vorsicht, die Säure zu trocknen; allein auf die mir gemachte Bemerkung, daß unter dem Einfluß der Chlorwasserstoffsäure das Wasser durch das Silber zersetzt werden könnte, liefs ich bei meinen späteren Versuchen das Gas zuvor über Chlorcalcium streichen. Es stieg noch der Zweifel auf, daß das Chlorcalcium vielleicht die Säure nicht vollständig entwässere. Um zu erfahren, ob das Chlorwasserstoffgas, nach dem Hinübergang über Chlorcalcium vollkommen trocken sey, benutzte ich das von den HH. Thénard und Gay-Lussac angewandte Mittel. Ich mengte das Chlorwasserstoffgas mit Fluoborgas. Das Gemenge blieb vollkommen durchsichtig; ein Beweis von der Abwesenheit der kleinsten Menge von Wasserdampf. Um mich von der hygroskopischen

Ende ein Rohr angekittet, das unter einer mit Wasser gefüllten Glocke endigte. Als das Silber zur Rothgluth gebracht worden, fing Wasserstoffgas an zu entweichen; allein die Entwicklung hörte bald auf und das Chlorsilberwasserstoffgas fuhr fort unzersetzt hindurchzustreichen, wobei das Wasser in der Glocke schnell sauer ward. Bei Untersuchung des Silberblechs fand sich, dafs es auf der Oberfläche mit einem Firniß von Chlorsilber überzogen war. Man hätte dies Resultat vorhersehen können, denn offenbar war das Metall durch diesen Ueberzug von Chlorsilber gegen die Säure in Schutz gestellt.

Zur Abhülfe dieses Uebelstandes wurde das Silber mit Thonerde umgeben, um damit das Chlorsilber zu absorbiren. Dieser zweite Versuch ging viel besser als der erste; es war möglich mehrere Eprouvetten mit Wasserstoffgas zu sammeln. Der Eintritt des Gases in die Glocke geschah in Gestalt sehr kleiner Blasen, und man konnte an der starken Sauerheit, welche das vom Gase durchstrichene Wasser annahm, ersehen, dafs der grösste Theil der Säure der Zersetzung entging. Die Entwicklung des Wasserstoffgases verlangsamte sich immer mehr und mehr, und hörte endlich ganz auf. Das Silber war stark angegriffen, das entstandene Chlorsilber nur sehr wenig in die Thonerde eingedrungen, und das Metall noch mit einer Schicht Chlorsilber bekleidet, was erklärt, warum die Entwicklung des Wasserstoffgases vor der Zerstörung des Silbers aufhörte.

Bei einem neuen Versuch setzte ich Kochsalz zur Thonerde, und nun ging die Operation ungehindert von Statten. Die Entwicklung des Wasserstoffgases geschah immer in sehr kleinen Blasen, und, wie bei den vorherigen Versuchen, ging der grösste Theil der Säure unverändert über. Der Zusatz des Kochsalzes hatte das Ein-

schen Empfindlichkeit des Fluoborgases zu überzeugen, liefs ich in das Gemenge eine sehr kleine Blase atmosphärischer Luft treten; augenblicklich bildete sich in der Glocke eine dicke Wolke.

dringen des Chlorsilbers in die Thonerde auffallend begünstigt, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß dies von der Neigung beider Chlorüre zur wechselseitigen Verbindung herrührt. Man kann dies Doppelchlorid sogar dadurch erzeugen, daß man Chlorsilber in schmelzendes Chlornatrium schüttet. Dies Doppelchlorid erstarrt in dunkler Rothgluth; erkaltet ist es glasig, durchsichtig, schwach opalisirend, von salzigem, durchaus nicht metallischem Geschmack; es wird im Sonnenlicht violett und vom Wasser zersetzt.

Ich habe die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Silber noch auf folgende Weise bestätigt. Ein Silberstreif, 13,3 Gr. wiegend und sehr dünn ausgewalzt, wurde in eine Cupelle gebracht, diese unter die Muffel gesetzt und in letztere eine Stunde lang ein Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet. Während der ganzen Zeit des Versuchs stieg von der Cupelle ein leichter weißer Dampf auf. Nach beendigter Operation wog der Silberstreif nur 9,5 Gr., seine Oberfläche war schön matt, und auf der Cupelle keine Spur von Chlorsilber sichtbar; das Chlorsilber war also in dem Maße, als es sich auf der Oberfläche des Metalls gebildet hatte, durch den Gasstrom, der beständig durch die Muffel des Ofens ging, mit fortgerissen.

Die Eigenschaft des Silbers, Sauerstoff in hoher Temperatur zu binden, könnte die Vermuthung erregen, daß bei der Cementation der Zutritt der Luft die Einwirkung der Säure begünstige; allein ein vergleichender Versuch mit zwei Silberblechen von genau gleich großer Oberfläche zeigte, daß der Sauerstoff nicht merklich die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Silber befördert.

Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Silber ist eine ähnliche Thatsache wie die Zersetzung des Wassers durch Eisen. Das Silber bindet das Chlor der Chlorwasserstoffsäure wie das Eisen den Sauerstoff des Wasserdampfs, und in beiden Fällen wird Wasserstoff-

gas in Freiheit gesetzt. Indefs bei der Temperatur, bei welcher diese Zersetzungen zu Stande kommen, hat das Wasserstoffgas die Eigenschaft, das Chlorsilber, wie das Eisenoxyd, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Wasser in den metallischen Zustand zurückzuführen.

Wenn man Silber einem anhaltenden Strom von Chlorwasserstoffsäuregas aussetzt, wird das entwickelte Wasserstoffgas sogleich unter eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffgas vertheilt, als dafs es auf schon entstandenes Chlorsilber einwirken könnte, und überdiess wird es durch den fortdauernden Strom der Säure schnell zum Apparat hinausgeführt. Reducirt man aber Chlorsilber durch Wasserstoffgas, so findet das Umgekehrte statt. Die Chlorwasserstoffsäure, die sich bildet, wird so zu sagen in dem Wasserstoffgas ersäuft, und so ist es ihr unmöglich auf das schon reducirte Silber einzuwirken. Will man demnach Silber durch Chlorwasserstoffsäuregas in Chlorsilber umwandeln, so mufs man einen grofsen Ueberschufs dieser Säure anwenden; aus demselben Grunde mufs man, will man Chlorsilber reduciren, das Wasserstoffgas in einem viel gröfseren Verhältnifs anwenden als zur Umwandlung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure nöthig ist.

Die Thatsache der Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch das Silber einmal erwiesen, erklären sich die Erscheinungen bei der Cementation gewissermassen von selbst. Der Thon des Cements reagirt, unterstützt vom Wasserdampf, auf das Kochsalz, daraus entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche das Silber angreift und es in Chlorsilber verwandelt. Das Chlorsilber verbindet sich wahrscheinlich mit dem Kochsalz, es bildet ein Doppelchlorid, welches sich in das Cement zieht und so die Silberfläche vollkommen blank zurückläfst. Dieser Umstand gestattet der sich bildenden Säure unaufhörlich auf das Metall zu wirken, bis es ganz in Chlorsilber verwandelt ist.

VII. *Untersuchung über die Vorgänge bei der amerikanischen Amalgamation; von Herrn Boussingault.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. LI p. 337.)

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigt die Aufstellung einer rationellen Erklärung des sinnreichen Amalgamationsverfahrens, welches der Spanier Bartolomäo de Medina 1557 in Mexico erfunden hat, seitdem zur Darstellung des meisten im Umlauf befindlichen Silbers benutzt worden ist, und bekanntlich von der später von von Born erdachten sächsischen Amalgamationsmethode ganz abweicht. Medina's Verfahren, wie es 1561 von Hernandez de Velasco in Peru eingeführt wurde und mit dem Namen *amalgamacion por patio y crudo* bezeichnet wird, ist folgendes.

Die zu amalgamirenden Erze [Erze, welche gewöhnlich Schwefelsilber, Schwefelantimonsilber, Fahlerze, zuweilen auch gediegen Silber und Hornsilber enthalten, und häufig so arm sind, daß aus dem Centner nur 2 bis 4 Loth Silber gewonnen werden, da man die reicheren für die Schmelzarbeit bestimmt] werden gewöhnlich nicht gewaschen, sondern trocken klein gepocht und dann mit Wasser sehr fein zerrieben. Diefs geschieht in einer ungewein einfachen Maschine, *Arrastre* genannt. Dieselbe besteht aus einem massiven cylindrischen Gemäuer von 12 Fuß im Durchmesser und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß Höhe vom Boden ab; es ist mit Dauben umgeben, die mit eisernen Reifen beschlagen sind, wodurch eine Art Wanne von großer Weite und sehr geringer Tiefe gebildet wird. Der Boden dieser Wanne, *Tasse des Arrasters* genannt, ist mit harten Steinen gepflastert. In der Mitte der Tasse erhebt sich senkrecht ein Baum, der auf einer in die Tasse

eingelassene eisernen Unterlage ruht, und oben in das Loch eines horizontalen, auf den dicken Mauern der Werkstatt ruhenden Balken eintritt. Durch diesen senkrechten und drehbaren Balken gehen, zwei Fuß über dem Boden, zwei rechtwinklig sich kreuzende Holzstücke von gleicher Länge mit dem Durchmesser des Arrasters, dadurch vier Arme bildend, von denen jeder einen durch Riemen daran befestigten schweren Steinblock mit fortzieht. Diese Steine sind so geordnet, daß nach einander ein jeder Punkt der Tasse von ihnen getroffen werden muß. In einer gewissen Höhe ist der Baum noch mit einem fünften Arm versehen, um Maulesel davor zu spannen. In wichtigen Hütten sind die Arraster in einer oder mehreren Reihen angebracht; der Ort, wo sie sich befinden, heißt die Galeere (*Galera*).

Das gepochte Erz wird mit Wasser in die Arraster gebracht. Zum Zerreiben von 6 bis 8 Centner sind 24 Stunden erforderlich. Der Arbeiter, welcher diese Operation beaufsichtigt, achtet besonders auf die fortgezogenen Steine, von Zeit zu Zeit befeuchtet er das Erz, um es in einem gewissen Grad von Flüssigkeit zu erhalten. Das zerriebene Erz hat die Consistenz eines sehr dünnen Schlammes; man schöpft es aus dem Arraster und bringt es an einen für die Austrocknung günstig gelegenen Ort. Hat daselbst der Schlamm eine gehörige Consistenz erlangt, so wird er in dem *Patio* weiter bearbeitet.

Der *Patio* ist ein mit Steinplatten ausgelegter Hof, der, zum Abfließen des Regenwassers, eine schwache Neigung besitzt. Soll der Erzschlamm von Menschen durchgearbeitet werden, so bildet man Haufen (*Montones*) von 15 bis 20 Centnern daraus; sollen aber Pferde die Arbeit verrichten, bildet man Torten (*Tortas*), welche 800 bis 1200 Centner Erz enthalten. Im *Patio* wird das Erz nach einander mit Kochsalz, Magistral und Quecksilber vermengt.

Der Zusatz des Kochsalzes geht, je nach der Reinheit und Beschaffenheit des Erzes, von 1 bis 5 Procent. Man bestreut die Oberfläche der Torte mit dem Salz und läßt die Pferde 6 bis 8 Stunden lang arbeiten. Nach der Durchknetung mit Kochsalz überläßt man die Torte mehre Tage sich selbst, um zur Incorporation (*Incorporacion*), d. h. zur Beimengung des Magistrals und des Quecksilbers, zu schreiten.

Die Wahl eines guten Magistrals ist ein höchst wichtiger Punkt bei der Amalgamation. Gewöhnlich bereitet man diese Substanz, indem man fein gepülverten Kupferkies röstet. Man nimmt dazu 1 bis 2 Centner Kupferkies in Arbeit, verschleißt, wenn der Kies in gutem Brand ist, alle Oeffnungen, und läßt ihn dann bis zum andern Morgen erkalten. Hr. B. fand in einem guten Magistral 0,10 schwefelsaures Kupferoxyd. Man prüft es gewöhnlich dadurch, daß man eine kleine Menge davon in der hohlen Hand anfeuchtet; wenn es gut ist, muß sich dabei viele Wärme entwickeln. Kann man sich keinen Kupferkies verschaffen, röstet man wohl Eisenkiese, die mit metallischem Kupfer oder irgend einem Kupfererz gemengt sind. Es giebt gar Orte, wo man genöthigt ist, das Magistral bloß aus Eisenkiesen zu bereiten; dann ist es aber weit schlechter und muß in viel größerer Menge angewandt werden als das kupferhaltige. Es ist jetzt überall anerkannt, daß sich ein vollständiger Erfolg bei der Amalgamation nur mit Anwendung eines an schwefelsaurem Kupferoxyd reichen Magistrals erlangen läßt, und da, wo man sich keine kupferhaltigen Substanzen zu verschaffen weiß, hat man es vorgezogen, krystallisirten Kupfervitriol direct aus Europa zu beziehen.

Die Menge des der Torte hinzuzusetzenden Magistrals hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab und geht von 0,5 bis 1,0 Pfund auf den Centner Erz. Nach Hinzufügung des Magistrals läßt man die Pferde es durch die

Masse kneten, und schreitet dann zur Incorporation des Quecksilbers.

Die Quecksilbermenge, welche einer Torte zugesetzt werden muß, hängt vom Silbergehalte des Erzes ab; gewöhnlich beträgt sie sechs Mal so viel als die des Silbers. Das Quecksilber wird in drei Portionen getheilt, welche man zu drei Epochen hinzusetzt. Nach der ersten Incorporation, welche auf die Hinzufügung des Magistral's folgt, läßt man die Pferde sechs Stunden lang arbeiten, um Quecksilber und Magistral möglichst gut in der zu amalgamirenden Masse zu vertheilen. Am folgenden Tage prüft der Amalgamirer (*Azogüero*) das Erz, indem er eine kleine Menge davon in einem kleinen Troge wäscht, um das Ansehen des Quecksilbers zu untersuchen. Durch diese Prüfung (*Tentadura*) überzeugt sich der Arbeiter, ob er zu viel oder zu wenig Magistral zugesetzt habe, kurz, ob die Operation gut im Gange sey. Hat das Quecksilber eine schwach graue, gleichsam matte Oberfläche, läßt es sich leicht zu einem einzigen Kügelchen vereinigen, so kann man sicher seyn, daß die Incorporation wohl ausgeführt worden, und die Amalgamation im guten Gange sey. Ist dagegen das Quecksilber zu zertheilt, von grau dunkler Farbe, und macht es Wasser beim Reiben damit schmutzig, so ist dieß ein Beweis, daß zuviel Magistral zugesetzt worden, oder, wie die Azogüeros sagen, die Torte zu *heiß* sey; dann muß Kalk hinzugesetzt werden, um sie zu erkalten. Hätte das Quecksilber seinen Glanz und seine Flüssigkeit behalten, so bewiese dieß, daß das Erz zu wenig Magistral erhielt, oder die Torte zu *kalt* wäre, und man müßte dann, um sie zu erwärmen, noch Magistral hinzufügen. Die Ausdrücke *heiß* und *kalt* (*frio y caliente*), welche oft von den amerikanischen Amalgamirern angewandt werden, müssen durchaus figürlich genommen werden, denn die Temperatur des der Amalgamation unter-